

**BRANCHED VAPOR GROWN CARBON FIBER, TRANSPARENT  
ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITION AND USE THEREOF**

**Publication number:** JP2002266170 (A)  
**Publication date:** 2002-09-18  
**Inventor(s):** MORITA TOSHIO; INOUE HITOSHI; YAMAMOTO TATSUYUKI  
**Applicant(s):** SHOWA DENKO KK  
**Classification:**  
- **international:** C08J5/18; C01B31/02; C08K7/06; C08L101/00; D01F9/127; C08J5/18; C01B31/00; C08K7/00; C08L101/00; D01F9/12; (IPC1-7): D01F9/127; C01B31/02; C08J5/18; C08K7/06; C08L101/00  
- **European:**  
**Application number:** JP20010385433 20011219  
**Priority number(s):** JP20010385433 20011219; JP20000387811 20001220; JP20000387812 20001220

**Abstract of JP 2002266170 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a branched vapor grown carbon fiber, an electrically conductive transparent composition and use thereof. **SOLUTION:** (1) This branched vapor grown carbon fiber has a hollow cylindrical structure and has  $\leq 0.5 \mu\text{m}$  outer diameter,  $\geq 10$  aspect ratio and  $\leq 0.02 \Omega\cdot\text{cm}$ , preferably  $\leq 0.018 \Omega\cdot\text{cm}$  compressed specific resistance and contains preferably boron. (2) This electrically conductive transparent composition is obtained by incorporating a carbon fiber into a resin binder and contains a vapor grown carbon fiber having  $0.01\text{--}0.1 \mu\text{m}$  outer diameter,  $10\text{--}15,000$  aspect ratio and  $\leq 0.02 \Omega\cdot\text{cm}$  compressed specific resistance and has transparency and has  $\leq 10,000 \Omega$  surface resistivity. (3) An electrically conductive transparent material is formed by using the aforementioned electrically conductive transparent composition.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-266170

(P2002-266170A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別番号	F I	キーワード (参考)
D 0 1 F 9/127		D 0 1 F 9/127	4 F 0 7 1
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 6
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/06		C 0 8 K 7/06	4 L 0 3 Y
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
審査請求 有 請求項の数25 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-385433(P2001-385433)

(22) 出願日 平成13年12月19日 (2001.12.19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-387811(P2000-387811)

(32) 優先日 平成12年12月20日 (2000.12.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-387812(P2000-387812)

(32) 優先日 平成12年12月20日 (2000.12.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 森田 利夫

神奈川県川崎市川崎区大川町6番1号 昭

和電工株式会社生産技術センター内

(72) 発明者 井上 斉

神奈川県川崎市川崎区大川町6番1号 昭

和電工株式会社生産技術センター内

(74) 代理人 100081086

弁理士 大家 邦久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分岐状気相法炭素繊維、透明導電性組成物及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 分岐状気相法炭素繊維、透明導電性組成物及びその用途の提供。

【解決手段】 (1)円筒状の中空構造を有し、繊維外径0.5 $\mu$ m以下、アスペクト比1.0以上の気相法炭素繊維であって、圧密比抵抗が0.02 $\Omega \cdot$ cm以下であり、好ましくは、ホウ素を含有し、圧密比抵抗が0.018 $\Omega \cdot$ cm以下の分岐状気相法炭素繊維、(2)樹脂/バインダーに炭素繊維を配合してなる導電性組成物であり、繊維外径0.01 $\sim$ 0.1 $\mu$ m、アスペクト比1.0 $\sim$ 15000及び圧密比抵抗0.02 $\Omega \cdot$ cm以下の気相法炭素繊維を含有し、透明性を有し、表面抵抗率が10000 $\Omega/\square$ 以下である透明導電性組成物、(3)及び前記透明導電性組成物を用いた透明導電体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒状の中空構造を有し、繊維外径 $0.5\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比10以上の気相炭素繊維であって、圧密比抵抗が $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする分岐状気相炭素繊維。

【請求項2】 繊維外径 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、繊維長さ $1\sim 100\mu\text{m}$ 及びアスペクト比10～2000である請求項1に記載の分岐状気相炭素繊維。

【請求項3】 繊維外径 $0.002\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$ 、繊維長さ $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 及びアスペクト比10～25000である請求項1に記載の分岐状気相炭素繊維。

【請求項4】 圧密比抵抗が $0.018\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、かつ分岐部分の中空構造が連通している請求項2または3に記載の分岐状気相炭素繊維。

【請求項5】 分岐部分の中空構造が連通している分岐状繊維を10質量％以上含有する請求項4に記載の分岐状気相炭素繊維。

【請求項6】 ホウ素を含有する請求項1に記載の分岐状気相炭素繊維。

【請求項7】 ホウ素を $0.01\sim 5$ 質量％含有する請求項6記載の分岐状気相炭素繊維。

【請求項8】 熱伝導率が $100\text{ kcal}\cdot(\text{m}\cdot\text{h})^{-1}$ 以上である請求項1乃至7のいずれかひとつに記載の分岐状気相炭素繊維。

【請求項9】 嵩密度 $0.8\text{ g}/\text{cm}^3$ に圧縮したときの熱伝導率が $100\text{ kcal}\cdot(\text{m}\cdot\text{h})^{-1}$ 以上である請求項8に記載の分岐状気相炭素繊維。

【請求項10】 遷移金属触媒を用い有機化合物の熱分解により炭素繊維を製造する方法において、遷移金属元素またはその化合物を $5\sim 10$ 質量％含有する有機化合物の微小液滴を加熱炉壁面に向けて吹き付けながら反応させ、炉壁面に炭素繊維を生成させ、これを回収した後非酸化性雰囲気下で、 $800^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ に加熱焼成し、次いで非酸化性雰囲気下で $2000\sim 3000^\circ\text{C}$ に加熱して黒鉛化処理することを特徴とする請求項1に記載の分岐状気相炭素繊維の製造方法。

【請求項11】 結晶化促進化合物としてホウ素、または酸化ホウ素、炭化ホウ素、ホウ酸エステル、ホウ酸またはその塩、及び有機ホウ素化合物からなる群から選択される少なくとも一種であるホウ素化合物を、ホウ素換算で $0.1\sim 5$ 質量％ドープした後、加熱して黒鉛化処理する請求項10に記載の分岐状気相炭素繊維の製造方法。

【請求項12】 樹脂に炭素繊維を配合してなる導電性組成物であり、繊維外径 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $10\sim 15000$ 及び圧密比抵抗 $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の気相炭素繊維を含有し、透明性を有することを特徴とする透明導電性組成物。

【請求項13】 炭素繊維が円筒状の中空構造を有し、繊維外径 $0.05\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 、繊維長さ $1\sim 100\mu\text{m}$

及びアスペクト比 $10\sim 2000$ の気相炭素繊維である請求項12に記載の透明導電性組成物。

【請求項14】 気相炭素繊維の配合量が組成物全体の $5\sim 40$ 質量％である請求項12に記載の透明導電性組成物。

【請求項15】 表面抵抗率が $10000\Omega/\square$ 以下である請求項12に記載の透明導電性組成物。

【請求項16】 表面抵抗率が $5\sim 10000\Omega/\square$ 、厚さ $0.5\mu\text{m}$ に成形したときの透過率が $60\%$ 以上である請求項12に記載の透明導電性組成物。

【請求項17】 炭素繊維が炭素結晶の面間隔 $d_{002}$ が $0.339\text{ nm}$ 以下、及び圧密比抵抗 $0.018\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の気相炭素繊維である請求項12または13に記載の透明導電性組成物。

【請求項18】 分岐状気相炭素繊維が、圧密比抵抗 $0.018\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、かつ分岐部分の中空構造が連通している請求項13に記載の透明導電性組成物。

【請求項19】 分岐状気相炭素繊維の中空構造が連通している分岐状繊維を10質量％以上含有する繊維である請求項18に記載の透明導電性組成物。

【請求項20】 炭素繊維がホウ素またはホウ素と窒素を $0.01\sim 3$ 質量％含有する請求項12または13に記載の透明導電性組成物。

【請求項21】 炭素繊維が $0.001\sim 0.05$ 質量％のフッ素を含む請求項12または13に記載の透明導電性組成物。

【請求項22】 炭素繊維の表面が $20\sim 70$ 質量％の酸化アルミニウムによって被覆されている請求項12または13に記載の透明導電性組成物。

【請求項23】 気相炭素繊維と共にカーボンブラックを含有する請求項12または13に記載の透明導電性組成物。

【請求項24】 請求項12乃至23のいずれかひとつに記載の透明導電性組成物によって形成された透明導電体。

【請求項25】 透明導電体が電膜、吹付膜、フィルム、またはシートである請求項24に記載の透明導電体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂やゴム等の複合材の導電性や熱伝導性フィラーとしての機能、あるいは鉛蓄電池を始めとした各種電池電極の添加剤としての機能を向上させた気相炭素繊維とその製造方法、及び樹脂本来の透明を失わず導電性と透明性とを兼ね備えた炭素繊維を樹脂に配合してなる透明導電性組成物に関する。本発明の透明導電性組成物は透明導電体として、光を透過し、しかも導電性を必要とする各種の材料、例えば透明導電性膜、透明導電性フィルム、あるいは透明導電性シート等として有用である。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、導電性の塗膜やフィルムないしシートは、塗料やフィルム材料に導電材料を混合して製造されている。導電材料としては金属粉末や導電性無機炭化物粉末、炭素粉末などが広く用いられている。ところが、金属粉末は酸化や腐蝕によって導電性が低下するという欠点がある。また、酸化や腐蝕が起きにくい貴金属（例えば銀）のような場合は、IC等の配線等に使用するとマイグレーションを起こし、ショートする等の問題点がある。炭素粉末は金属粉末のような問題は少ないが、金属粉末に比べて導電性が低いので、導電性を高めるためにアスペクト比が大きい異様な構造を有する易黒鉛化性の炭素繊維（特公平06-39576号公報）や、炭素繊維が互いに絡み合った凝集体からなる材料（特開平07-102197号）などが提案されている。

【0003】しかし、これらの導電材料を樹脂に添加した場合、導電性を高めるために導電材料の添加量を多くすると樹脂本来の透明性が失われるという問題がある。例えば、炭素繊維が絡み合った凝集体からなるものを用いる場合、十分な導電性を得ようとすると数十質量%の量を必要とし、塗膜やフィルムの厚さが1mm程度のときに透過率が30%程度になり、殆ど光を透過しない不透明な膜やフィルムになる。他方、透明性を維持するために炭素繊維の添加量を少なくすると樹脂フィルムや塗膜の導電性が大幅に低下する。

【0004】導電性を高めるために平均粒径1~20 $\mu$ mのグラファイトとBET比表面積25~800 $\text{m}^2/\text{g}$ のカーボン粉末を混合した導電材料を用いた透明導電性組成物（特開2000-173347号公報）も提案されているが、厚さ0.02~0.5 $\mu\text{m}$ の透過率30%のとき、表面抵抗率は $1 \times 10^8 \Omega/\square$ （あるいは、単に $\Omega$ とする。以下同様。）であり、導電性は依然として低い。このように従来の導電膜やフィルムは透明性と高い導電性とを兼ね備えることが難しい。

【0005】本発明は、従来の導電膜や導電フィルムなどにおける上記問題を解消し、外径が格段に細く、しかも導電性に優れた炭素繊維、特に気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber: VGCFと略記することがある。）を用いることによって、樹脂本来の透明性を失わずに高い導電性を有することができるようにした透明性を兼ね備えた透明導電性組成物及びその組成物を用いた透明導電体を提供することを目的とするものである。

【0006】気相法炭素繊維（VGCF）は、炭化水素等の原料ガスを金属触媒の存在下で気相熱分解し、繊維状に成長させることによって製造される炭素繊維であり、直径1000nm~数10nmまでの繊維が得られることが知られている。

【0007】この製造方法としては、例えば、ベンゼン等の有機化合物を原料とし、この原料を触媒としてのフェロセン等の有機遷移金属化合物と共にキャリアーガス

によって高温の反応炉に導入し、基盤上にVGCFを生産させる方法（特開昭60-27700号公報）、浮遊状態でVGCFを生産させる方法（特開昭60-54998号公報（米国特許第4572813号））、あるいは原料と触媒金属を含有する液滴を反応炉壁に吹き付けてVGCFを成長させる方法（特許第2778434号）などが開示されている。

【0008】これら製法によれば、外径が比較的細く、導電性や熱伝導性に優れたアスペクト比の大きいフィラ材に造した炭素繊維が得られるようになり、例えば、外径10~200nm程度、アスペクト比10~500程度のものが量産化され、導電性あるいは熱伝導性フィラ材として導電性樹脂用フィラ材や鉛蓄電池の添加材等に使用されている。

【0009】これらの気相法炭素繊維は形状や結晶構造に特徴があり、炭素六角網面の結晶が年輪状に円筒形に巻かれた層層構造を示し、その中心部に極めて細い中空部を有する繊維である。

【0010】また、このVGCFよりも更に細い炭素繊維として、ヘリウムガス中でアーク放電により炭素電極を蒸発させた煤の中からカーボンナノチューブが発見されている。このカーボンナノチューブは、直径1nm~30nmであってVGCFと同様に、炭素六角網面の結晶が繊維の軸周りに年輪状に層重にも重なった円筒状の中空構造を有している。しかし、このアーク放電を利用する製造方法は量産に不適なため実用化されていない。

【0011】一方、気相法による炭素繊維は、大きなアスペクト比と高導電性を有するものを製造できるので従来から種々の改良がなされている。例えば、米国特許第4663230号公報や特公平3-64606号公報（欧州特許第205556号）には、外径が約3.5nm~70nm及びアスペクト比10以上の黒鉛質からなる円柱状の炭素フィラ材が紹介されている。この炭素繊維は規則的に配列した炭素原子の連続層が同心的に多層に積層した構造を有し、炭素原子の各層のC軸が繊維の縦軸に実質的に直交し、全体に熱分解によって析出する熱炭素被覆を含み、滑らかな表面を持っているものである。また、特開昭61-70014号公報には、外径10nm~500nm及びアスペクト比2~30,000であって熱分解炭素層の厚みが直径の20%以下である気相法炭素繊維が示されている。しかし、これらの炭素繊維については、分散した中空構造や圧縮抵抗、及び熱伝導性などについては詳しく検討されていない。

【0012】炭素繊維は繊維軸の方向に炭素構造が発達し、繊維の絡み合いが多いために繊維全体の接触抵抗が少なく、通常のカーボンブラック等にくらべて導電性や熱伝導性の効果に優れ、材料強度も大きくくる。そこで、このような効果を高める試みとして、特許第2862578号公報（欧州特許第491728号）には予め繊維どうしが絡み合った凝集体を樹脂組成物に用いることによって接触抵

抗を小さくした例が記載されている。また、特許第1327970号公報にはVGCF自身を基板として新たなVGCFを成長させた分岐状VGCFが記載されている。さらに特開平6-316816号公報にはVGCF表面にコブ状の付着物を設けることが示されている。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】これらの試みは、微細炭素繊維を予め接触させ、あるいは結合させて複合体中の接触を確実にするものであるが、このような集合体の状態に関するもの他に、炭素繊維自体の導電性や熱伝導性を高めたものが求められている。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、VGCFの構造を改良するべく鋭意研究を重ねた結果、外径が極細でも分岐部分を含めた繊維全体が連通した中空構造を維持し、従って、極細でありながら優れた導電性及び熱伝導性を有する分岐状炭素繊維を得た。この分岐状炭素繊維は、外径が極細でありながら分岐が連通した中空構造を有し、炭素繊維自体の導電性や熱伝導性が大きく、樹脂、ゴム等あるいは各種電池の電極に添加した際に網目状に広く分散して導電性及び熱伝導性を高めることができる。

【0015】すなわち、本発明は以下の構成からなる分岐状炭素繊維及びその製造方法、透明導電性組成物、及び透明導電体を提供するものである。

1. 円筒状の中空構造を有し、繊維外径0.5 $\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比10以上の炭素繊維であって、圧密比抵抗が0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする分岐状炭素繊維。
2. 繊維外径0.05 $\mu\text{m}$ ～0.5 $\mu\text{m}$ 、繊維長さ1～100 $\mu\text{m}$ 及びアスペクト比10～2000である前項1に記載の分岐状炭素繊維。
3. 繊維外径0.002 $\mu\text{m}$ ～0.05 $\mu\text{m}$ 、繊維長さ0.5～50 $\mu\text{m}$ 及びアスペクト比10～25000である前項1に記載の分岐状炭素繊維。
4. 圧密比抵抗が0.018 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ分岐部分の中空構造が連通している前項2または3に記載の分岐状炭素繊維。
5. 分岐部分の中空構造が連通している分岐状炭素繊維を10質量%以上含有する前項4に記載の分岐状炭素繊維。
6. ホウ素を含有する前項1に記載の分岐状炭素繊維。
7. ホウ素を0.01～5質量%含有する前項6記載の分岐状炭素繊維。
8. 熱伝導率が100 $\text{kcal}(\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{c}^\circ)^{-1}$ 以上である前項1乃至7のいずれかひとつに記載の分岐状炭素繊維。
9. 嵩密度0.8 $\text{g}/\text{cm}^3$ に圧縮したときの熱伝導率が100 $\text{kcal}(\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{c}^\circ)^{-1}$ 以上である前項8に記載の分岐状炭素繊維。

分岐状炭素繊維。

10. 遷移金属触媒を用い有機化合物の熱分解により炭素繊維を製造する方法において、遷移金属元素またはその化合物を5～10質量%含有する有機化合物の微小液滴を加熱炉壁面に向けて吹き付けながら反応させ、炉壁面に炭素繊維を生成させ、これを回収した後非酸化性雰囲気下で、80 $^\circ\text{C}$ ～1500 $^\circ\text{C}$ に加熱焼成し、次いで非酸化性雰囲気下で2000～3000 $^\circ\text{C}$ に加熱して黒鉛化処理することを特徴とする前項1に記載の分岐状炭素繊維の製造方法。

11. 結晶化促進化合物としてホウ素、または酸化ホウ素、炭化ホウ素、ホウ酸エステル、ホウ酸またはその塩、及び有機ホウ素化合物からなる群から選択される少なくとも一種であるホウ素化合物を、ホウ素換算で0.1～5質量%ドープした後、加熱して黒鉛化処理する請求の範囲10に記載の分岐状炭素繊維の製造方法。

12. 樹脂に炭素繊維を配合してなる導電性組成物であり、繊維外径0.01～0.1 $\mu\text{m}$ 、アスペクト比10～15000及び圧密比抵抗0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の炭素繊維を含有し、透明性を有することを特徴とする透明導電性組成物。

13. 炭素繊維が円筒状の中空構造を有し、繊維外径0.05 $\mu\text{m}$ ～0.1 $\mu\text{m}$ 、繊維長さ1～100 $\mu\text{m}$ 及びアスペクト比10～2000の炭素繊維である前項12に記載の透明導電性組成物。

14. 炭素繊維の配合量が組成物全体の5～40質量%である前項12に記載の透明導電性組成物。

15. 表面抵抗率が10000 $\Omega/\square$ 以下である前項12に記載の透明導電性組成物。

16. 表面抵抗率が5～10000 $\Omega/\square$ 、厚さ0.5 $\mu\text{m}$ に成形したときの透過率が60%以上である前項12に記載の透明導電性組成物。

17. 炭素繊維が炭素結晶の面間隔 $d_{002}$ が0.339 $\text{nm}$ 以下、及び圧密比抵抗0.018 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の炭素繊維である前項12または13に記載の透明導電性組成物。

18. 分岐状炭素繊維が、圧密比抵抗0.018 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ分岐部分の中空構造が連通している前項13に記載の透明導電性組成物。

19. 分岐状炭素繊維の中空構造が連通している分岐状炭素繊維を10質量%以上含有する繊維である前項18に記載の透明導電性組成物。

20. 炭素繊維がホウ素またはホウ素と窒素を0.01～3質量%含有する前項12または13に記載の透明導電性組成物。

21. 炭素繊維が0.001～0.05質量%のフッ素を含む前項12または13に記載の透明導電性組成物。

22. 炭素繊維の表面が20～70質量%の酸化アルミニウムによって被覆されている前項12または13に記載の透明導電性組成物。

23. 気相法炭素繊維と共にカーボンブラックを含有する前項12または13に記載の透明導電性組成物。

24. 前項12乃至23のいずれかひとつに記載の透明導電性組成物によって形成された透明導電体。

25. 透明導電体が塗膜、吹付け膜、フィルム、またはシートである前項24に記載の透明導電体。

【0016】

【発明の実施の形態】まず、本発明に係る分岐状気相法炭素繊維について説明する。本発明の炭素繊維は、気相法によって製造された分岐状の繊維であって、円筒状の中空構造を有し、外径 $0.5\mu\text{m}$ 以下及びアスペクト比10以上であり、圧密比抵抗が $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、好ましくは、圧密比抵抗が $0.018\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であって分岐部分の中空構造が連続していることを特徴とする分岐状気相法炭素繊維である。

【0017】本発明の好ましい分岐状気相法炭素繊維は、図1、図2の顕微鏡写真（倍率：100,000倍）に示すように、分岐部分を含めて繊維全体が互いに連続した中空構造を有している。そのため円筒部分を構成する炭素層が連続しており、極端でありながら優れた導電性及び熱伝導性を有する。なお、従来の炭素繊維は導電性及び熱伝導性は繊維どうしの接触や接着に依存しているが、繊維の分岐部分は、例えば図3の顕微鏡写真（倍率：10,000倍）に示すようにコブ状に結合しており、このため導電性及び熱伝導性は本発明のものより小さい。

【0018】本発明の分岐状気相法炭素繊維において、中空構造とは炭素層が円筒状に巻いている構造をいい、完全な炭素シートの円筒でないもの、部分的な切断箇所を有するもの、積層した二層の炭素層が一層に結合したものなどを含む。また、円筒の断面は完全な円に限らず楕円や多角形のものを含む。なお、炭素層の結晶性について炭素層の面間隔 $d_{002}$ は既定されない。因みに、好ましいものはX線回折法による炭素層の面間隔 $d_{002}$ が $0.339\text{nm}$ 以下、より好ましくは $0.338\text{nm}$ 以下であって、結晶のc軸方向の厚さ $l_c$ が $40\text{nm}$ 以上のものである。

【0019】本発明の分岐状気相法炭素繊維は、繊維外径 $0.5\mu\text{m}$ 以下及びアスペクト比10以上の極細の炭素繊維であり、好ましくは、繊維径 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ であって繊維長 $1\sim 1.00\mu\text{m}$ （アスペクト比 $10\sim 2000$ ）、あるいは、繊維外径 $0.002\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$ であって繊維長 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ （アスペクト比 $10\sim 25000$ ）のものである。繊維径が $0.5\mu\text{m}$ より太いと樹脂中で混合しにくいので適当ではない。また、繊維径が $0.002\mu\text{m}$ 未満では繊維の強度が弱く、繊維の切断が多くなるので好ましくない。

【0020】なお、原料と触媒金属を含有する液滴を反応炉壁に吹き付けて炭素繊維を製造する方法（特許27784号）によれば、外径 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 及び繊維長 $1\sim 100\mu\text{m}$ の炭素繊維を製造することができるが、本発

明はこれよりさらに1桁細い極細（外径 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ ）の炭素繊維を含む。このような極細の炭素繊維は、析出した炭素繊維を黒鉛化処理する際に、好ましくは、ホウ素などの結晶化促進元素の触媒的な作用を利用し、この元素を炭素結晶中にドーパ（少量を添加）させることによって得られる。ホウ素換算でのドーパ量は $0.01\sim 5$ 質量%、好ましくは $0.1\sim 3$ 質量%が適当である。5質量%を上回るホウ素をドーパするのは難く、一方、ホウ素のドーパ量が $0.01$ 質量%より少ないと十分な効果が得られない。ホウ素を含有させることによって炭素層の面間隔 $d_{002}$ が小さくなり、結晶化が進む。

【0021】本発明の分岐状気相法炭素繊維は、“嵩密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ に押し固めたときの圧密比抵抗”（以下、単に圧密比抵抗という。）が $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものであり、好ましくは、 $0.018\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものである。後述の実施例に示すように、従来の気相法によって製造した分岐状繊維を含む炭素繊維の圧密比抵抗は $0.021\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であり、これを樹脂に混合して調製した導線性ペーストの体積抵抗は $0.38\sim 0.45\Omega\cdot\text{cm}$ の水準である。一方、実施例に示す本発明の分岐状繊維を含む炭素繊維はこれよりも導電性が高く、圧密比抵抗は $0.005\sim 0.018\Omega\cdot\text{cm}$ である。

【0022】本発明の分岐状気相法炭素繊維は、熱伝導率が $100\text{Kcal}(\text{m}\cdot\text{h})^{-1}$ 以上、または嵩密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ に押し固めたときの熱伝導率が $100\text{Kcal}(\text{m}\cdot\text{h})^{-1}$ 以上のものであり、これを樹脂に混合した時には、その形態が分岐状であること、及び結晶性が進んでいることから、樹脂に配合した時にその複合材の熱伝導性を高くすることができる。この効果を発現するには分岐状繊維を含む気相法炭素繊維を樹脂に10質量%以上混合することが好ましい。なお、熱伝導率と導電性は相關する特性となっており、導電性の良いものは熱伝導率も良い。

【0023】以上述べた本発明の分岐状気相法炭素繊維は、電磁波シールド材、静電防止材用の樹脂フィラー、導電性インク、導電性ペースト、透明電極、電極添加剤、感光ドラムの導電付与剤、光学材料、高強度構造材、熱伝導材など幅広い分野において各種材料として用いることができる。

【0024】次に、本発明の分岐状気相法炭素繊維の製造方法を説明する。出発材料となる分岐状気相法炭素繊維は、原料と触媒金属を含有する液滴を反応炉壁に吹き付けて気相法炭素繊維を製造する方法（特許27784号）によって得ることができる。

【0025】最初に触媒と異なる遷移金属を含む有機遷移金属化合物を用いて、有機化合物、特に炭化水素類を熱分解することにより粗微細炭素繊維を得る。ここで使用される有機遷移金属化合物は、周期律第Ⅰa、Ⅴa、Ⅵa、Ⅶa、Ⅷ族の金属を含む有機化合物である。中でもフェロセン、ニッケルセン等の化合物が好ましい。

【0026】分岐状繊維の割合を高めるには原料に添加するフェロセンなどの触媒金属の濃度を高めるのが好ましい。従来の触媒金属の濃度は4質量%程度であるが、これを5〜10質量%、好ましくは7質量%前後にするのが良い。また、その他助触媒として硫黄化合物を用いることができる。硫黄化合物の形態は特に制限は無く、炭素源の有機化合物に溶解するものなら良い。その硫黄化合物として、チオフェンや各種チオールあるいは、無機硫黄等が用いられる。その使用量は有機化合物に対して0.01〜10.0質量%、好ましくは0.03〜5.0質量%、さらに好ましくは0.1〜4.0質量%が良い。

【0027】炭素繊維の原料となる有機化合物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、ナフタレン、フェントレン、シクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン有機化合物や揮発油、灯油等あるいはCO、天然ガス、メタン、エタン、エチレン、アセチレン等のガス及びそれらの混合物も可能である。中でもベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物が特に好ましい。

【0028】この際、通常キャリアーガスとして、水素ガスをはじめとする還元性のガスが使用される。キャリアーガスを予め500〜1300℃に加熱しておくことが好ましい。加熱する理由は、反応時に触媒の金属の生成と炭素化合物の熱分解による炭素源の供給を一致させ、反応を瞬時に起こすようにして、より微細な炭素繊維が得られるようにするためである。キャリアーガスを原料と混合した際に、キャリアーガスの加熱温度が500℃未満では、原料の炭素化合物の熱分解が起こりにくく、1300℃を超えると炭素繊維の径方向の成長が起こり、径が大きくなりやすい。

【0029】キャリアーガスの使用量は、炭素源（有機化合物）1.0モルに対し1〜70モルが適当である。炭素繊維の径は、炭素源とキャリアーガスの比率を変えることにより、制御することが出来る。原料は、炭素源の有機化合物に遷移金属化合物及び助触媒の硫黄化合物を溶解し調整する。

【0030】従来、原料と触媒金属をガス化して反応炉に供給する製造方法が知られているが、この方法では分岐状繊維を殆ど生成しない。そこで、本発明ではベンゼンなどの有機化合物原料とフェロセンなどの触媒金属を含む溶液を液体のままキャリアーガスで噴霧して反応炉へ供給するか、キャリアーガスの一部をバージガスとして気化させて反応炉へ供給する。特に繊維径の細い炭素繊維を得る場合は原料を気化して反応炉へ供給することが好ましい。また、液状で反応炉壁に吹き付けて反応させることにより、原料及び触媒金属の濃度が局部的に濃くなり、分岐状繊維が析出し易くなる。これを回収し、結晶化工程を経て分岐部分の中空構造が連続した分岐状繊維を1.0質量%以上含む分岐状相法炭素繊維を得ることができる。

【0031】反応炉は、通電線型の電気炉を使用する。反応炉温度は800℃〜1300℃、好ましくは1000〜1300℃である。所定の温度に昇温した反応炉へ、原料液とキャリアーガスあるいは原料を気化させた原料ガスとキャリアーガスを供給し、反応させて炭素繊維を得る。

【0032】反応炉で製造した分岐状繊維を含む炭素繊維を回収し、アルゴンガスなどの非酸化性雰囲気下で、800℃〜1500℃に加熱処理して結晶化を進める。次いで、さらに非酸化性雰囲気下で、2000〜3000℃に加熱して黒鉛化する。この黒鉛化処理のときに、結晶化促進元素を炭素結晶にドーパ（少量を添加）して結晶性を高める。結晶化促進元素としてはホウ素が好ましい。なお、黒鉛化した微細な炭素繊維は表面が密なペーパープレーン（六角網目構造の平面）で覆われているので、ホウ素をドーピングするためには結晶があまり発達していない1500℃以下で熱処理された炭素繊維を用いるのが好ましい。結晶性の低い炭素繊維を用いてもホウ素をドーパする（ホウ素化処理）ときに黒鉛化温度まで加熱処理されるので、結晶性の高い炭素繊維を得ることができる。

【0033】炭素に対するホウ素のドーピング量は一般に5質量%以下であり、0.1〜5質量%のホウ素換算量をドーパすることによって効果的に炭素繊維の結晶性を高めることができる。この量になるように結晶化促進化合物として、元素状ホウ素またはホウ素化合物（例えば、酸化したホウ素（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化ホウ素（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、ホウ酸エステル、ホウ酸（H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>）またはその塩、有機ホウ素化合物）を炭素繊維に加える。反応率を考慮すると炭素量に対してホウ素化合物はホウ素換算で0.1〜5質量%添加すべし。ただし、ホウ素は熱処理における繊維の結晶化の際に存在すればよく、高結晶化した後の高温処理等によってホウ素が揮散し、添加量よりも濃度が低くなくても構わないので、処理後の繊維中の残留ホウ素（B）量としては概ね0.01質量%以上であれば良い。

【0034】ホウ素を炭素の結晶内または炭素繊維表面に導入するために必要な処理温度は2000℃以上、好ましくは2300℃以上である。加熱温度が2000℃未満ではホウ素と炭素の反応性が低いのでホウ素の導入が難しい。なお、炭素の結晶性を高める炭素結晶の面間距離d<sub>002</sub>を0.338nm以下にするには加熱温度を2300℃以上に保つことが好ましい。熱処理の雰囲気は非酸化性の雰囲気、好ましくはアルゴン等の希ガス雰囲気である。熱処理時間が長すぎると焼結が進行して収率が低下するので、中心部の温度が目標温度に達した後にこの温度を1時間以下の保持する程度でよい。

【0035】気相法によって製造した炭素繊維は高密度が非常に小さいために、好ましくは炭素繊維とホウ素またはホウ素化合物を均一に混合して成形、造粒、または圧縮し、高密度化した後に加熱処理するのが好ましい。高密度化した繊維は熱処理すると一部分が焼結してフロック

状になるので、これを碎砕して各種の材料に用いる。

【0036】次に本発明の透明導電性組成物について説明する。本発明の透明導電性組成物は、樹脂、特に透明樹脂からなるバインダーに炭素繊維を配合した組成物であって、外径 $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $10\sim15000$ 、及び圧密比抵抗 $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の気相法炭素繊維を用い、表面抵抗率が $10000\Omega/\square$ 以下であることを特徴とし、透明性と高導電性を兼ね備え、透明性電極として、塗膜、吹付け膜、フィルム、またはシート等に用いられるものである。

【0037】本発明の透明導電性組成物に用いる炭素繊維は気相法によって製造されたものである。前述の通り、気相法炭素繊維 (VGCF) は、炭化水素等の原料ガスを金属触媒の存在下で気相熱分解し、繊維状に成長させることによって製造される炭素繊維であり、例えば、ベンゼン等の有機化合物を原料とし、この原料を触媒として用いるフェロセン等の有機遷移金属化合物と共にキャリアーガスによって高温の反応炉に導入し、基盤上にVGCFを生成させる方法 (特開昭60-27700号公報)、浮遊状態でVGCFを生成させる方法 (特開昭60-54998号公報)、あるいは原料と触媒金属を含有する液滴を反応炉壁に吹き付けてVGCFを成長させる方法 (特許第278434号) などが開示されている。これらの製造方法によれば、外径 $0.01\sim0.5\mu\text{m}$ 程度、アスペクト比 $10\sim5000$ 程度のもので得られる。

【0038】本発明では、炭素繊維として気相法炭素繊維であって外径 $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $10\sim15000$ のものを用いる。炭素繊維の外径が $0.1\mu\text{m}$ より大きいと樹脂に配合したときに樹脂の透明性を大きく低下させる。一方、繊維の外径が $0.01\mu\text{m}$ より細いと繊維の強度が弱く、樹脂に配合したときに切断し易くなる。また、アスペクト比が $15000$ より大きいと繊維が長すぎて繊維どうしの絡み合いが過剰になり、樹脂中で均一に分散するのが難しくなる。

【0039】原料と触媒金属を含有する液滴を反応炉壁に吹き付けて気相法炭素繊維を製造する製造方法 (特許第278434号) によれば、外径 $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ 及び繊維長さ $1\sim100\mu\text{m}$ の炭素繊維を製造することができる。本発明の透明導電性組成物には繊維外径が $0.01\sim0.1\mu\text{m}$ の炭素繊維を用いる。さらに結晶性を向上させた極細の炭素繊維を得るには、新出した炭素繊維を黒鉛化することがある。この際に、ホウ素、あるいはホウ素と窒素などの結晶化促進元素の触媒的作用を利用し、これらの元素を炭素結晶中または炭素繊維表面にドープすることによって黒鉛化炭素繊維を得ることができる。ドープ元素量は $0.01\sim5$ 質量%、好ましくは $0.1\sim3$ 質量%、さらに好ましくは $0.2\sim2.0$ 質量%が適当である。5質量%を上回る量をドープするのは難しく、一方、ドープ量が $0.01$ 質量%より少ないと十分な効果が得られない。ホウ素等を含有させることによって炭素層の面間隔

$d_{002}$ が小さくなり、結晶化が進み、従来のものより繊維外径が細く、しかも導電性が高く、樹脂等への分散性の良い炭素繊維を得ることができる。

【0040】さらに、本発明の透明導電性組成物で用いる気相法炭素繊維は、圧密比抵抗が $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものであり、好ましくは、 $0.018\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $0.015\Omega\cdot\text{cm}$ 以下のものである。因みに、従来の気相法によって製造した炭素繊維の圧密比抵抗は $0.021\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であるが、本発明で用いる炭素繊維はこれよりも導電性が高く、例えば、圧密比抵抗 $0.005\sim0.018\Omega\cdot\text{cm}$ のものが適当である。圧密比抵抗が $0.02\Omega\cdot\text{cm}$ より大きいと、透明性を保ちながら表面抵抗率 $10000\Omega/\square$ 以下の導電性を得るのが難しい。

【0041】本発明の透明導電性組成物において好ましく用いられる気相法炭素繊維は前述した通り、分岐状炭素繊維を多く含む、分岐状繊維の分岐部分を含めて繊維全体が互いに連通した中空構造を有している分岐状気相法炭素繊維である。このような中空構造の分岐状気相法炭素繊維は円筒部分を構成する炭素層が連続しており、極細でありながら優れた導電性及び熱伝導性を有する。なお、従来の炭素繊維は導電性や熱伝導性は繊維どうしの接触や接着に依存しているが、繊維の分岐部分はコブ状に結合しており、このため導電性や熱伝導性は分岐部分の中空が連通したものに比べて小さい。

【0042】本発明の透明導電性組成物に用いる気相法炭素繊維は $0.001\sim0.05$ 質量%のフッ素を含むようにフッ素処理したもので良い。フッ素処理は、例えば、フッ素含有ガス ( $\text{F}_2$ 、 $\text{HF}$  など) 下、 $0\sim200^\circ\text{C}$  で接触処理するか、 $\text{CF}_4$  などの低級フッ素化炭化水素などでプラズマ処理 (例えば、特開平8-31404号公報) することにより行われる。フッ素処理した炭素繊維を用いることによって表面の脱水性を向上させることにより、結果として炭素繊維が凝集しにくくなって分散性を良くすることができる。なお、フッ素含有量が $0.001$ 質量%未満であるとフッ素処理の効果が乏しく、フッ素量が $0.05$ 質量%より多いと炭素面が破れて、炭素繊維表面が粗くなるのであるので適当ではない。

【0043】本発明で用いる気相法炭素繊維は、アルミニウム化合物 (例えば、アルミナゲル、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、アルミン酸塩、アルミン酸エステル、酸化的アルミニウム)、好ましくはアルミナゲル、ケイ酸アルミニウム、アルミン酸塩、水酸化アルミニウムによって処理され、 $20\sim70$ 質量%の酸化的アルミニウムによって表面が被覆されたものでも良い。例えば、気相法炭素繊維を酸ガス賦活して活性炭素繊維とした後、これを $10\%$ 程度の硫酸に浸漬し水洗した後、アルミニウム化合物溶液に加え、繊維表面にアルミナ皮膜を形成できる。

【0044】このような表面処理した炭素繊維を用いる



ことによって表面の親水性を向上させることができる。このことにより樹脂との接着性が良くなり、分散性が向上する。なお、被覆量が20質量%未満であるとその効果が乏しく、また被覆量が70質量%より多いと炭素繊維どうしの互着が増えるので適当ではない。

【0045】本発明の透明導電性組成物において、気相法炭素繊維の配合量は組成物全体で5〜40質量%、好ましくは5〜20質量%が適当である。この配合量において高い透明性と導電性を有する。具体的には、表面抵抗率 $10000\Omega/\square$ 以下の導電性を有し、厚さ $0.5\mu\text{m}$ において透過率70%以上の透明性を有することができる。因みに、カーボンブラック単体を混合した従来の導電性塗膜は、本発明と同程度の量を配合すると塗膜の透過率は30%以下であり、殆ど光を透過しない。一方、カーボンブラックの配合量を本発明と同水準の透過率を維持する程度の量に低減すると塗膜の表面抵抗率は $20000\Omega/\square$ 以上になり、導電性が大幅に低下する。

【0046】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、下記の記載により本発明は限定されるものでない。なお、下記の例において、分岐状炭素繊維含有量(面積%)、ホウ素含有量、嵩密度(タッピング密度)( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、圧密比抵抗( $\Omega\cdot\text{cm}$ )、ペーストの固有抵抗( $\Omega\cdot\text{cm}$ )、塗膜の表面抵抗率( $\Omega/\square$ )、透過率は以下の方法により測定した。

【0047】1) 分岐状炭素繊維含有量(質量%)：透過電子顕微鏡(TEM)による炭素繊維の断面写真において、炭素繊維の断面合計に対する分岐状炭素繊維の断面面積の割合を求め、比重として質量%とした。

【0048】2) ホウ素含有量：炭素繊維の粉末試料に炭酸カルシウムを加え、酸素気流中 $800^\circ\text{C}$ で灰化した後、この灰に炭酸カルシウムを加え、加熱して溶融させ、溶融物を水に溶解し、水溶液を高周波誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma; ICP)発光分析法により定量分析した。

【0049】3) 嵩密度(タッピング密度)( $\text{g}/\text{cm}^3$ )：試料を一定量(6.0g)秤量して $15\text{mm}\phi$ の測定用セルに入れ、タッピング装置にセットする。落下高さ $4.5\text{mm}$ 、タッピング速度を2秒/回とし、400回自由落下させた後、その体積を測定し、この体積と質量との関係から嵩密度を算出した。

【0050】4) 圧密比抵抗( $\Omega\cdot\text{cm}$ )：被測定試料を図4に示す樹脂製のセル4に上方および下方から圧縮ロッド2により加圧し、一定圧のときで電流を流し、その試料途中に設置された電圧測定端子間の電圧を読み、容器断面積、電圧測定間距離から比抵抗を計算する。この比抵抗値は加圧条件により変化する。低加圧の時は高抵抗を示すが、加圧を増すと従い、ある加圧値以上では加圧条件にかかわらずほぼ一定値となるが、本発明では以下の操作によって嵩密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ に押し固めた時の

体積比抵抗値(圧密比抵抗)とした。すなわち、被測定物5に電流を流すための銅板製の電流端子3を備えた平面積 $(1\times4)\text{cm}^2$ 、深さ $10\text{cm}$ の樹脂製で、途中に電圧測定端子1を備えた圧密比抵抗測定用のセル4に一定量の試料を入れ、上部から圧縮ロッド2に圧縮をかけ試料を圧縮して行き、圧縮を測定しながら順次電流 $0.1\text{A}$ を流し、嵩密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ の時点で容器底部から差し込まれた2つの電圧測定端子1の $2.0\text{cm}$ 間の電圧(E)Vを読み、以下の式から比抵抗(R)( $\Omega\cdot\text{cm}$ )を計算した。

【数1】 $R(\Omega\cdot\text{cm}) = (E/0.1) \times D(\text{cm}^2) / 2(\text{cm})$

式中、Dは粉体の電流方向の断面積(深さ $\times$ 幅) $=10\text{d}$ である。

【0051】5) 塗膜の表面抵抗率( $\Omega/\square$ )：塗膜を作成し、三菱化学(株)製Lotest Hp MCP-T410を用い、「JIS K7194」に準拠した4端子法にて測定した。

【0052】6) ペーストの固有抵抗( $\Omega\cdot\text{cm}$ )：ドクターブレードによって膜厚 $25\mu\text{m}$ のペースト膜試料を作成し、その試料の表面抵抗率を上記5)に従い測定し、その値を膜厚で除して算出した。

【0053】7) 透過率(%)：日本電色工業(株)製NDH-1001 DPを用い、「JIS K7105」に準拠した積分球式光線透過率法にて測定した。

【0054】実施例1：特許第277843号公報の記載に従って、ベンゼンにフェロセン7質量%を溶解し、この液滴を伊壁に吹き付けて熱分解させる方法によって気相法炭素繊維を製造した。この気相法炭素繊維をアルゴン雰囲気下で $1200^\circ\text{C}$ に加熱処理し、さらにアルゴン雰囲気下で $2800^\circ\text{C}$ に加熱処理した。加熱処理後にブロック状に集合した繊維を解砕して、繊維外径 $0.1\sim0.2\mu\text{m}$ 、繊維長さ $10\sim20\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $50\sim200$ の気相法炭素繊維を得た。透過電子顕微鏡(TEM)観察によりこの炭素繊維は分岐状の繊維を22質量%含有することが確認された。また、この炭素繊維の嵩密度(タッピング密度)は $0.035\text{g}/\text{cm}^3$ であった。この炭素繊維を嵩密度 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ まで圧縮して圧密比抵抗(粉体抵抗)を測定したところ $0.018\Omega\cdot\text{cm}$ であった。さらに、この炭素繊維をポリウレタンに40質量%混合してペーストとし、その固有抵抗を測定したところ $0.25\Omega\cdot\text{cm}$ であった。これらの結果を表1に示す。また、この炭素繊維の分岐部分の顕微鏡写真(倍率：100,000倍)を図1に示す。

【0055】実施例2：実施例1と同様にして得た分岐状繊維を含む気相法炭素繊維に、炭化ホウ素粉末( $\text{B}_4\text{C}$ )を4質量%添加して均一に混合し、黒鉛ノックに装入して圧縮し、アルゴン雰囲気下、 $2700^\circ\text{C}$ で60分間加熱処理した。これを解砕し、分岐状繊維を含むホウ素を含有した気相法炭素繊維を得た。このホウ素含有量は、8質量%であった。この炭素繊維について、実施例1と

同様にして、嵩密度、圧密粉体比抵抗、樹脂ペーストの固有抵抗を測定したところ、嵩密度(タッピング密度)  $0.036 \text{ g/cm}^3$ 、圧密粉体比抵抗  $0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ 、樹脂ペーストの固有抵抗  $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。これらの結果を表1に示す。また、この炭素繊維の分岐部分の顕微鏡写真(倍率: 100,000倍)を図2に示す。中空構造が通っている様子が観察される。

【0056】実施例3~4: 実施例1と同様にして得た分岐状繊維を含む気相法炭素繊維に、炭化ホウ素粉末( $B_4C$ )を添加して均一に混合し、黒鉛ルツボに装入して圧縮し、アルゴン雰囲気下、 $2800^\circ\text{C} \sim 2900^\circ\text{C}$  で60分間加熱処理して、分岐状繊維を含むホウ素を含有した気相法炭素繊維を得た。このホウ素含有量は0.5及び0.2質量%であった。この炭素繊維について、実施例1と同様にして、嵩密度、圧密粉体比抵抗、樹脂ペーストの固有抵抗を測定した。これらの結果をホウ素含有量と共に表1に示す。

【0057】比較例1: 実施例1の製造に代えて、原料

をガス化して炉内に供給する従来の製造方法によって気相法炭素繊維(外径 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、長さ $10 \sim 20 \mu\text{m}$ )を製造した。TEM観察によればこの炭素繊維には分岐状の繊維が殆ど含まれていないものであった。この炭素繊維について、実施例1と同様にして、嵩密度、圧密粉体比抵抗、樹脂ペーストの固有抵抗を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0058】比較例2: フェロセンの添加量を2質量%に低減した以外は実施例1と同様にして気相法炭素繊維(外径 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、長さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ )を得た。TEM観察によりこの炭素繊維は分岐状の繊維を5質量%含有することが確認された。この炭素繊維について、実施例1と同様にして、嵩密度、圧密粉体比抵抗、樹脂ペーストの固有抵抗を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この炭素繊維について分岐部分の顕微鏡写真(倍率: 100,000倍)を図3に示した。

【0059】

【表1】

表 1

		炭素繊維 ( $\mu\text{m}$ ) 外径(D <sub>外</sub> ) 長さ(L <sub>長</sub> )	分岐状 繊維含有率 (質量%)	ホウ素 含有量	嵩密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	圧密比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	ペーストの 固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実 施 例	1	$0.1 \sim 0.2$ $10 \sim 20$	22	0	0.035	0.018	0.25
	2	$0.1 \sim 0.2$ $10 \sim 20$	22	1.8	0.036	0.005	0.08
	3	$0.1 \sim 0.2$ $10 \sim 20$	22	0.5	0.035	0.005	0.09
	4	$0.1 \sim 0.2$ $10 \sim 20$	22	0.2	0.036	0.005	0.08
比 較 例	1	$0.1 \sim 0.2$ $10 \sim 20$	0	0	0.035	0.022	0.45
	2	$0.1 \sim 0.2$ $5 \sim 10$	5	0	0.035	0.021	0.38

【0060】表1に示すように、本発明の分岐状気相法炭素繊維(実施例1~4)は何れも従来の気相法炭素繊維(比較例1、2)よりも圧密粉体比抵抗が小さく、 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。従って、この炭素繊維を樹脂に配合したペーストの固有抵抗も低く、 $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。一方、従来の比較例1、2の圧密粉体比抵抗は何れも $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ を上回る。また、本発明の分岐状気相法炭素繊維において、ホウ素を含有するものは結晶化の程度が高いので、圧密粉体比抵抗がさらに小さくなる。本発明の分岐状気相法炭素繊維は図1、図2の透過電子顕微鏡写真(倍率: 100,000倍)に示す通り、分岐部分にコブ状の変形がみられず、内部の中空構造が通っている。

【0061】実施例5: 実施例1と同様にして、平均繊

維外径 $0.04 \mu\text{m}$ 、アスペクト比約40、圧密比抵抗 $0.015 \Omega \cdot \text{cm}$ の気相法炭素繊維を得た。透過電子顕微鏡(TEM)観察によりこの炭素繊維は分岐状の繊維を15質量%含有することが確認された。この炭素繊維0.5質量部をポリエステル樹脂4.5質量部とMEK(メチルエチルケトン)9.5質量部からなる樹脂溶液に加え、ペイントシューアーにて分散させて透明導電性組成物を得た。スピンドーターを用い、この組成物をガラス板上に膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 $150^\circ\text{C}$ で1.5時間乾燥させた。この塗膜について、波長 $600 \text{ nm}$ の透過率と表面抵抗率を測定した。塗膜の表面抵抗率は $2000 \Omega/\square$ 、透過率は80%であった。

【0062】実施例6: 実施例5と同じ平均繊維外径 $0.04 \mu\text{m}$ 、アスペクト比約40、圧密比抵抗 $0.015 \Omega \cdot \text{cm}$

mの気相法炭素繊維0.25質量部とカーボンブラック（アクトン社製：ケッチェンブラックE）0.25質量部を用いて、実施例5と同様に塗膜を作成した。塗膜の表面抵抗率は1500Ω/□、透過率は75%であった。

【0063】実施例7：実施例5と同じ平均繊維外径0.04μm、アスペクト比約40の気相法炭素繊維に、炭化ホウ素（B<sub>4</sub>C）を4質量部混合し、2800℃の不活性ガス雰囲気下で熱処理を行った。熱処理後の炭素繊維中のホウ素含有量は1.8質量%であり、圧密比抵抗0.008Ω・cm、炭素結晶の面間隔d<sub>002</sub>は0.3375nmであった。この気相法炭素繊維0.5質量部を用い、実施例5と同様に塗膜を形成した。塗膜の表面抵抗率は1500Ω/□、透過率は80%であった。

【0064】実施例8：実施例1と同様の方法で得た繊維外径0.08μm、アスペクト比約40、圧密比抵抗0.015Ω・cmの気相法炭素繊維をフッ素（F<sub>2</sub>）雰囲気、35℃で処理した。この炭素繊維を用い、実施例5と同様に塗膜を作成した。塗膜の表面抵抗率は2000Ω/□、透過率は90%であった。

【0065】実施例9：繊維外径0.08μm、アスペクト比約40、圧密比抵抗0.018Ω・cmの気相法炭素繊維を炭酸ガス脱脂し、比表面積2000m<sup>2</sup>/gの活性炭炭素繊維とした。これを10%硫酸に1時間浸漬した後水洗してアルミン酸ナトリウム溶液に加え、繊維表面にアルミナ皮膜（25質量%）を形成した。この気相法炭素繊維を用い、実施例5同様にして塗膜を作成した。塗膜の表面抵抗率は4000Ω/□、透過率は95%であった。

【0066】比較例3：実施例1と同様に得た、繊維外径0.5μm、アスペクト比約40、圧密比抵抗0.022Ω・cmの気相法炭素繊維を用い、実施例5と同様に塗膜を形成した。塗膜の表面抵抗率は2500Ω/□、透過率は35%であった。

【0067】比較例4：BET比表面積1270m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック（アクトン社製：ケッチェンブラックE）を用い、実施例5と同様に塗膜を形成した。塗

膜の表面抵抗率は3000Ω/□、透過率は10%であった。

#### 【0068】

【発明の効果】本発明の分岐状繊維を含む気相法炭素繊維は、外径が極細でありながら分岐が連通した中空構造を有し、炭素繊維自体の導電性及び熱伝導性が大きく、従って、樹脂ゴム等や電池の電極に添加した際に網目状に広く分散して導電性及び熱伝導性を高めることができる。また、従来の炭素繊維よりも極細の繊維が得られるので、樹脂等に配合して塗膜やフィルム、シートなどを形成した場合、比較的多量に配合しても樹脂本来の透明性を保つことができ、導電性の高い透明な塗膜やフィルムないしシートなどを得ることができる。本発明の導電性組成物は、樹脂本来の透明を失わず、しかも優れた導電性を有する。炭素粉末や従来の炭素繊維などを配合した導電性組成物は透明性が低い。本発明の導電性組成物は炭素繊維の配合量が比較的多くても樹脂の透明性があまり低下しないので、高い導電性と透明性を兼ね備えることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による分岐状気相法炭素繊維の透過電子顕微鏡写真（倍率：100,000）。

【図2】 本発明による分岐状気相法炭素繊維の分岐部分の顕微鏡写真（倍率：100,000倍）。

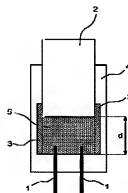
【図3】 従来の分岐状気相法炭素繊維の透過電子顕微鏡写真（倍率：100,000）。

【図4】 本発明の炭素繊維の圧密比抵抗測定用セルの縦断面略図。

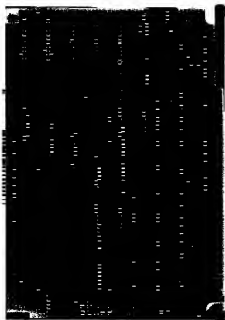
#### 【符号の説明】

- 1—電圧測定端子
- 2—圧縮ロッド
- 3—銅板製の電流端子
- 4—樹脂製のセル
- 5—被測定物

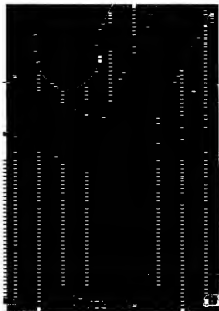
【図4】



【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 竜之

神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭

和電工株式会社生産技術センター内

Fターム(参考) 4F071 AA43 AB03 AD01 AD06 AE15

AF37Y AG12 AH12 AH15

BA02 BB02 BC01

4G046 CA02 CB01 CB08 CC01 CC08

4J002 CF001 DA016 DA036 FA046

FB076

4L037 AT05 AT11 CS03 CS04 CS06

CS38 FA02 FA04 FA12 FA20

PA09 PA13 PC11 PG04 UA12

UA20